

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-186376

(43)Date of publication of application : 20.08.1986

(51)Int.Cl.

C07D303/27

C08G 59/04

(21)Application number : 60-026172

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 15.02.1985

(72)Inventor : KUBODERA KAZUNAO
TOBUKURO KUNIAKI

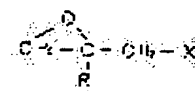
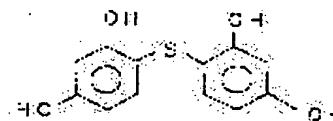
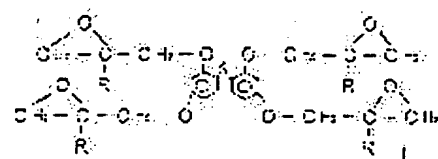
(54) NOVEL POLYEPOXY COMPOUND

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The polyepoxy compound of formula (R is H or CH₃).

USE: The compound has high heat-resistance, gives a cured product having excellent mechanical characteristics and waer-resistance, and is useful as a molding material, sealant for electronic parts, adhesive, paint, matrix resin for composite material, etc. It keeps a liquid state having low viscosity and is resistant to crystallization even at a low temperature. It has no self-polymerization tendency, and has excellent storage stability and remarkably improved workability.

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by reacting the resorcinol sulfide of formula II with the epihalohydrin of formula III (X is Cl or Br) in the presence of a catalyst such a quaternary ammonium slat, tertiary amine, etc. at 40W100° C, and subjecting the reaction product to dehydrohalogenation reaction with an alkali metal compound.



31/72726

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-186376

⑪ Int. Cl.⁴C 07 D 303/27
C 08 G 59/04

識別記号

庁内整理番号

6640-4C
6946-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月20日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 新規ポリエポキシ化合物

⑮ 特 願 昭60-26172

⑯ 出 願 昭60(1985)2月15日

⑰ 発 明 者 窪 寺 一 直 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑱ 発 明 者 戸 袋 邦 朗 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

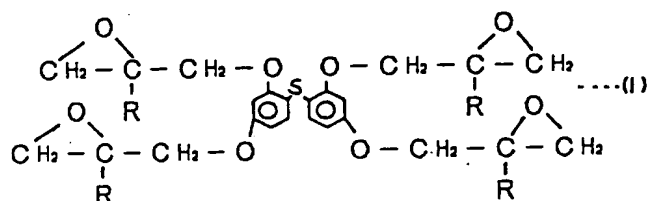
明 細 書

1. 発明の名称

新規ポリエポキシ化合物

2. 特許請求の範囲

次の一般式(I)で示される化学構造を有する新規
ポリエポキシ化合物

R: HまたはCH₃

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な化学構造を有するポリエポキシ化合物に関するものである。本発明のポリエポキシ化合物は単独あるいは他のポリエポキシ化合物との混合物で用いた場合の硬化物は高い耐熱性をもち機械的特性、耐水性に優れ、耐熱性・耐水性を要求される成形材料、電子部品の封止材、回路

基板、接着剤、コーティング材、塗料、複合材料のマトリックス樹脂など広い範囲に渡って利用できるものである。特に本発明のポリエポキシ化合物は常温においても液状であり、低温で結晶化することもなく保存安定性が良好であり従来の耐熱性エポキシ樹脂に比べて著しく作業性が改良されている点を特徴とするものである。

〔従来の技術〕

エポキシ樹脂は種々の分野で広く利用されている。エポキシ樹脂の中ではビスフェノールAのジグリシジルエーテルが最も多く用いられているが熱変形温度が低く耐熱性を要求される用途には使用できなかった。そのため耐熱性エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、1, 1', 2, 2'-テトラキス(P-ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル等の多官能グリシジルエーテル化合物が利用されてきたがいずれも常温で固型か、かなりの高粘度であり硬化剤との混合には加熱して溶融あるいは低粘度化する必

要があり作業性が劣っている。

また、炭素繊維複合材料の分野で耐熱性エポキシ樹脂として広く用いられているN, N, N',

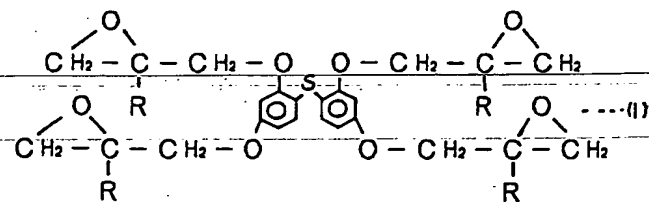
N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどの多官能グリシジルアミン化合物は分子中に窒素原子を有するため自己重合性があり、保存安定性に劣り硬化物の耐水性が劣るという欠点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは従来の耐熱性エポキシ樹脂がもっている上記欠点を考慮し、これらの欠点を改良した新規ポリエポキシ化合物について鋭意検討した結果本発明に到達したのである。

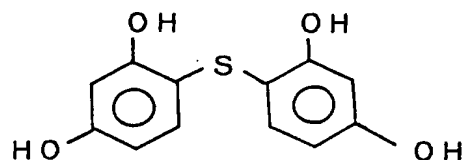
〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、出発原料としてレゾルシノールスルフィドを用いそのフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化した次の一般式(1)の化学構造を有する新規ポリエポキシ化合物を用いることにより上記問題点を解決できることを見いだしたのである。



R: HまたはCH₃

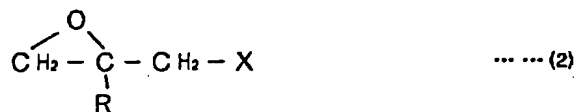
本発明の新規ポリエポキシ化合物は以下のポリエポキシ化合物合成法により合成される。まず次のような化学構造を有するレゾルシノールスルフィドとエビハロヒドリンとを触媒の存在下で反応



させることにより、該レゾルシノールスルフィドのエビハロヒドリンエーテルを生成せしめた後、該レゾルシノールスルフィドのエビハロヒドリンエーテルとアルカリ金属化合物とを反応させるとによって、一般式(1)で示される本発明の新規ポリ

エポキシ化合物が得られる。

本発明において用いられるエビハロヒドリンとしては、一般式(2)で示されるが、



X: ClまたはBr

R: HまたはCH₃

具体例としては、エピクロロヒドリン、エピブROMOヒドリン、β-メチルエピクロロヒドリンなどが挙げられる。該エビハロヒドリンの使用量は原料のフェノール化合物のフェノール性水酸基に対し2~15モル好ましくは3~7モルの範囲である。

本発明において用いられる触媒としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、トリエチルメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩、トリエチルアミン塩酸塩などのアミン塩、トリエ

チルアミンなどの第三アミン、トリフェニルエチルホスホニウムジエチルホスフェイトなどを例示することができる。これらの触媒の使用量は原料フェノール化合物1モルに対し、0.1モル%~50モル%の範囲である。

本発明の合成法において、このエビハロヒドリンエーテル化反応は20℃~150℃、好ましくは40℃~100℃の温度範囲で、2~50時間、実質的に無水の状態で実施される。

このエビハロヒドリンエーテル化反応の終了後、アルカリ金属化合物による脱ハロゲン化水素反応を行なう訳であるが、その前に反応液を水洗することによって触媒を除去する工程を入れることが好ましい。この工程により目的とするポリエポキシ化合物の純度、収率が向上する。

本発明の合成法において、脱ハロゲン化水素反応はアルカリ金属化合物の存在下を実施される。アルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラートなどが例示できる。これらのアルカリ金属化合物の使用量

は、原料のフェノール化合物のフェノール性水酸基1モルに対し、0.8~1.2モルの範囲である。本発明の合成法において、脱ハロゲン化水素反応は、50℃~120℃の温度で行なわれるが、アルカリ金属化合物として水酸化アルカリを用いる場合、反応で生成した水をエビクロヒドリンとの共沸によって反応系外に除去しながら反応を進めるのが好ましく、さらにその共沸温度を下げるために減圧下で反応を進めるのが好ましい。

脱ハロゲン化水素反応を終了した後は常法により分離精製することによって目的の新規ポリエポキシ化合物を得ることができる。

本発明の新規ポリエポキシ化合物を使用する際配合される硬化剤としては従来からエポキシ樹脂の硬化剤として知られているすべての化合物が使用可能である。具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミンなどの脂肪族ポリアミン、およびこれらのエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物、もしくはアクリロニトリル、アクリル

酸などアクリル化合物などとの付加物、ジアミノエチル化ジエチレントリアミンなどの変性脂肪族ポリアミン、ダイマー酸・ジエチレントリアミン縮合物などのポリアミドアミン、メチレンジアニリン、*m*-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ポリアミン、およびこれらとエポキシ化合物との付加物、三フッ化ホウ素などのルイス酸、およびこれらの塩・錯体、ポリスルフィド樹脂などのポリメルカプタン化合物、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、およびこれと有機酸との塩、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸などの酸無水物、フェノールノボラックなどのようにフェノール性水酸基を有する化合物、ジシアンジアミド、尿素もしくはこれらの誘導体などを例示することができる。

本発明の新規ポリエポキシ化合物は、単独もしくはその縮合物だけで使用する以外、本発明の新規ポリエポキシ化合物のもつ有用な利点を損なわない範囲で他のエポキシ化合物と組み合わせて使

用しても何ら差しつかえない。

さらに本発明の新規ポリエポキシ化合物を用いたエポキシ樹脂組成物には硬化剤のほか必要に応じて充填材、難燃剤、耐熱安定化剤、抗酸化剤、増粘剤、可とう性付与剤、滑剤、硬化促進剤など種々の配合剤を用いることができる。

また、本発明の新規ポリエポキシ化合物を用いたエポキシ樹脂組成物は強化繊維としてカーボン繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、アラミド繊維、ガラス繊維などと組み合わせて繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂として用いることができる。

〔発明の効果〕

本発明の新規ポリエポキシ化合物は四官能であるため耐熱性に優れ、窒素原子を分子内に含まないため自己重合性がなく保存安定性に優れ、硬化物の機械特性、耐水性も良好である。また、本発明の新規ポリエポキシ化合物の最も大きな特徴は常温で液状であり、低温でも結晶化しないことであり作業性が著しく改善されているので広範囲に

渡って種々の用途に利用することができる。又、本発明の新規ポリエポキシ化合物はエポキシ基の反応性が高く、従来の耐熱性エポキシ樹脂よりも低温短時間で硬化するという特徴も有する。

〔実施例〕

以下に実施例を示し本発明の具体的内容を説明する。

実施例1

攪拌装置、温度計、滴下ロート、エビクロヒドリンと水の共沸蒸気を冷却凝縮しエビクロヒドリンだけを反応系に戻す装置の付いた1リットルの四ッ口フラスコに、レゾルシノールスルフィド75.0g(0.3mol)とエビクロヒドリン472.5ml(6.0mol)を入れ、オイルバス中50℃で加熱溶解させた後、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド4.44g(0.024mol)を加え50℃で24hr加熱攪拌した。この間に反応液は暗褐色から明褐色に変化した。24hr後反応液に300mlの蒸留水を注ぎ攪拌した後、静置して上の水層を除去

することによって反応液を水洗した。

次にNaOH48gを蒸留水100mlに溶かし、4hrかけて滴下した。反応系は100mmHgまで減圧し、系内の水分をエピクロルヒドリンとの共沸で除去しながら反応を進めた。滴下終了後そのままの状態では1hr加熱を続けた後、水洗して生成したNaClを除去した。

次に減圧加熱下で過剰のエピクロルヒドリンを除去した後、メチルイソブチルケトン200mlを加え吸引ろ過で固形分を取り除いた後、ロータリーエバポレーターでメチルイソブチルケトンを溜去して、褐色の液状生成物130gを得た。

この液状生成物の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

この他NMR、MSの分析結果からこの液状生成物は一般式(I)においてRがHであるエポキシ化合物であることが判明した。

このエポキシ化合物の40℃における粘度は750ポイズであり、塩酸-ジオキサン法によって測定したエポキシ当量は145(理論値118。

シ株式会社製)を100g、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン34gを配合したエポキシ樹脂組成物を用いる以外は実施例2と全く同じ方法で注型板を作成し物性を測定した。結果を表1に示す。

比較例2

エポキシ化合物としてELM-434(N, N, N', N'-テトラグリシジルアミノジフェニルメタン:住友化学株式会社製)を100g、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン40gを配合したエポキシ樹脂組成物を用いる以外は実施例2と全く同じ方法で注型板を作成し物性を測定した。結果を表1に示す。

比較例3

比較例2で用いたエポキシ樹脂組成物を用いる以外は実施例3と全く同じ方法で、保存安定性を評価したところ、粘度が大きく上昇し使用不可能となった。

以上のように本発明の新規ポリエポキシ化合物は四官能であるため耐熱性に優れ、窒素原子を分

5)であった。

実施例2

実施例1で得られたエポキシ化合物100gに対しジアミノジフェニルスルホン42gを配合したエポキシ樹脂組成物を加熱して均一に溶解したのち真空脱泡後、120mm×120mm×2mmのシリコン型中に流し込みオーブン中で150℃×1hr、190℃×4hrの条件で硬化させ注型板を作成した。この注型板の引っ張り特性をJIS K-6911に従って測定した。又、20hr煮沸後の重量増加率を測定し、耐水性の評価を行なった。それぞれの結果を表1に示した。

実施例3

実施例1で得られたエポキシ化合物を密封し、80℃の雰囲気下で1ヶ月間放置したが、粘度変化などの変化は全く見られず保存安定性は良好であった。

比較例1

エポキシ化合物としてEp-154(フェノールノボラック型エポキシ樹脂;油化シェルエポキ

子内に含まないため自己重合性がなく保存安定性に優れ、硬化物の機械特性、耐水性も良好である。

表1

		実施例 2	比較例 1	比較例 2
樹脂組成	使用エポキシ	実施例 1	Ep-154	ELM- 434
	DDS 配合量	4 2	3 4	4 0
引張り特性				
強度 (kg f/mm ²)		1 0 . 0	8 . 0	6 . 2
弾性率 (kg f/mm ²)		3 8 0	3 2 0	3 7 0
伸度 (%)		3 . 0	3 . 0	2 . 0
硬化物 T g (℃)				
150℃×1hr		1 8 0	1 2 0	1 2 0
190℃×4hr		2 5 0	2 2 0	2 4 0
吸水率 (%)		2 . 2	2 . 6	3 . 2

4. 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1で得たポリエポキシ化合物の赤外吸収スペクトル図である。

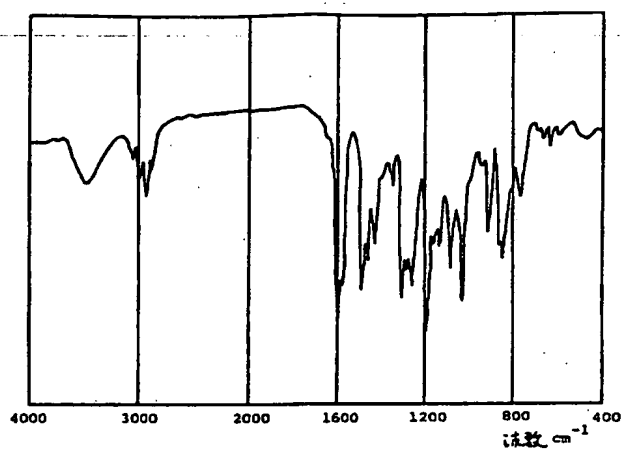


図 1